

SÉRIE A, n° 1307
N° D'ORDRE : 2176

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Vasile V. CIUREA

Assistant de l'Université de Bucarest

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LA PRÉSENCE DU PLOMB CHEZ LES ANIMAUX.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

23 AVR 1931

1931, devant la Commission d'examen

Président : M. GABRIEL BERTRAND

Examineurs : { M. JEAN PERRIN
 { M. P. PORTIER

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1931

SÉRIE A, n° 1307
N° D'ORDRE : 2176

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Vasile V. CIUREA

Assistant de l'Université de Bucarest

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LA PRÉSENCE DU PLOMB CHEZ LES ANIMAUX.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1931, devant la Commission d'examen

Président : M. GABRIEL BERTRAND

Examineurs : { M. JEAN PERRIN
M. P. PORTIER



PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

JOUBE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1931

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen Ch. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyen honoraire . . . M. MOLLIARD.

Professeurs honoraires. {
A. JOANNIS.
H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
E. HÉROUARD.

ÉMILE PICARD Analyse supérieure et algèbre supérieure
G. KOENIGS Mécanique physique et expérimentale.
E. GOURSAT Calcul différentiel et calcul intégral.
P. JANET Electrotechnique générale.
F. WALLERANT . . . Minéralogie.
P. PAINLEVÉ Mécanique analytique et mécanique céleste.
Gabriel BERTRAND . . Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY Zoologie (Évolution des êtres organisés).
G. URBAIN Chimie minérale.
Émile BOREL Calcul des probabilités et Physique mathém.
L. MARCHIS Aviation.
Jean PERRIN Chimie physique.
Rémy PERRIER Zoologie (Enseignement P.C.N.).
H. ABRAHAM Physique.
M. MOLLIARD Physiologie végétale.
E. CARTAN Géométrie supérieure.
L. LAPICQUE Physiologie générale.
E. VESSIOT Théorie des fonctions et théorie des trans-
formations.

Professeurs {
A. COTTON Physique générale.
J. DRACH Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY . . . Physique.
Charles PÉREZ . . . Zoologie.
Léon BERTRAND . . . Géologie structurale et géologie appliquée.
R. LESPIEAU Théories chimiques.
E. RABAUD Biologie expérimentale.
P. PORTIER Physiologie comparée.
E. BLAISE Chimie organique.
P.-A. DANGEARD . . Botanique.
Paul MONTEL Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT . . . Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSQ Biologie maritime.
G. JULIA Mathématiques générales:
A. MAILHE Etude des combustibles.
L. LUTAUD Géographie physique et géologie dynamique
Eugène BLOCH . . . Physique théorique et physique céleste.
Henri VILLAT . . . Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB Géologie.
P. PASCAL Chimie minérale
Léon BRILLOUIN . . Théories physiques.
V. AUGER Chimie appliquée.
E. ESCLANGON . . . Astronomie.
H. BÉNARD Physique (P. C. N.).

L. BLARINGHEM . .	Botanique.	F. PICARD	Zoologie (Evolution des
G. MAUGUIN . . .	Minéralogie.		êtres organisés).
E. PÉCHARD . . .	Chimie (Ens ^t P.C.N.).	ROBERT-LÉVY . .	Zoologie.
M. GUICHARD . .	Chimie minérale.	L. DUNOYER . . .	Optique appliquée.
A. GUILLET . . .	Physique.	A. GUILLIERMOND.	Botanique (P.C.N.).
A. MICHEL-LÉVY .	Pétrographie.	A. DEBIERNE . . .	Radioactivité.
A. DEREIMS . . .	Géologie.	M. FRÉCHET . . .	Calcul des Probabilités et
A. DENJOY . . .	Calcul diff ^{er} et intég ^{al} .		Physiques mathémat.
E. DARMOIS . . .	Physique.	M ^{me} RAMART-LU-	
G. BRUHAT . . .	Physique.	GAS	Chimie organique.
H. MOUTON . . .	Chimie physique.	PAUTHENIER . . .	Mécanique des fluides.
L. JOLEAUD . . .	Paléontologie.	BÉGIN	Mécanique des fluides.
M. JAVILLIER . .	Chimie biologique.	FOCH	Mécanique des fluides.
A. DUFOUR . . .	Physique (P.C.N.).		

Secrétaire

A. PACAUD.

A MONSIEUR LE DOCTEUR E. ROUX

Membre de l'Institut
Membre de l'Académie de Médecine
Directeur de l'Institut Pasteur

A MONSIEUR LE PROFESSEUR GABRIEL BERTRAND

Membre de l'Institut et de l'Académie d'Agriculture
Professeur à la Faculté des Sciences
Chef de Service à l'Institut Pasteur

Hommage de respectueuse reconnaissance.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR RADU VLĂDESCO

Professeur à la Faculté de Médecine Vétérinaire de Bucarest

Hommage et reconnaissance.

RECHERCHES

SUR

LA PRÉSENCE DU PLOMB CHEZ LES ANIMAUX

INTRODUCTION

Tout être vivant est le siège de phénomènes d'ordre chimique qui ont concouru à la genèse de son organisme, ont assuré le plein développement de l'individu, puis la reproduction de l'espèce, enfin, après la mort, ont restitué au milieu extérieur les éléments chimiques de ses tissus. C'est là une constatation générale en biologie : elle s'applique à tous les êtres vivants de l'un et de l'autre règne sans exception, soit qu'il s'agisse d'organismes inférieurs réduits à une cellule unique, soit qu'on envisage les agrégats les plus compliqués, l'économie de l'homme par exemple.

Les phénomènes chimiques qui se poursuivent chez les êtres vivants, l'étude de leur mécanisme, celle des produits que la vie met en œuvre, qu'elle transforme, assimile et rejette, constituent le domaine de la chimie biologique.

Longtemps ces phénomènes ont été regardés comme les manifestations d'une activité spéciale, d'une chimie propre aux êtres vivants tout à fait

distincte de la chimie des corps minéraux ou organiques, entourée de ce mystère qui enveloppe l'origine et l'essence même de la vie.

A la lumière des grandes découvertes qui ont donné un si prodigieux développement à la chimie organique, ces idées erronées ont fait place à des notions plus justes. La séparation artificiellement dressée entre la chimie générale et la chimie biologique a disparu peu à peu devant les faits.

En 1828, Wöhler, réussissant à préparer l'urée à partir du cyanate d'ammonium, porta un coup sérieux à la force vitale qu'on faisait alors intervenir pour expliquer les phénomènes de la vie.

Cette découverte, quoique assez importante au point de vue dogmatique, passa sans trop changer l'opinion générale.

Il en fallut d'autres comme celle de l'alcool, de l'essence de moutarde, de l'acide formique, de l'alcool méthylique, de l'acide oxalique, toutes dues à Berthelot, pour que la question de la force vitale fût sérieusement mise en discussion.

Pendant longtemps on a cru que la partie organique des êtres vivants est constituée par du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote, éléments auxquels on ajouta plus tard le soufre et le phosphore.

Puis lorsque, avec de Saussure et Liebig, on a compris l'importance biologique des matières minérales, cette énumération fut complétée par l'adjonction d'autres éléments.

Bunge, il y a trente ans, réduisait à treize le nombre des éléments qui entraient dans la composition des êtres vivants.

Dans ces dernières années, en utilisant des méthodes analytiques perfectionnées et notamment la méthode spectrographique, ce nombre s'est considérablement agrandi, et sur les 90 éléments actuellement connus, 30 environ ont été reconnus comme faisant partie de la matière vivante.

Certains de ces corps y sont présents en forte proportion et concourent, par les composés qu'ils forment, à l'édification des tissus ; d'autres, au contraire, ne s'y trouvent qu'en quantités extrêmement faibles.

Dès qu'il s'agit d'établir le rôle de chacun de ces éléments, la méthode analytique se montre impuissante et on a recours alors aux méthodes synthétiques et physiologique.

En considérant leur rôle physiologique, G. Bertrand a proposé d'appeler ces deux groupes de corps : éléments plastiques et éléments catalytiques, sans donner cependant à cette classification un sens absolu, certains éléments étant à la fois plastiques et catalytiques :

1^o *Les éléments plastiques.* — Ce sont le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le phosphore, le soufre, le potassium, le sodium, le magnésium, le silicium et le chlore. Ces éléments se trouvent en général en assez fortes proportions et constituent la base minérale des êtres vivants.

2° *Les éléments catalytiques.* — Cette catégorie comprend : le manganèse, le zinc, le fer, le cuivre, le nickel, le cobalt, le bore, l'arsenic, etc...

Les études faites sur les végétaux inférieurs et supérieurs ainsi que sur les animaux, ont montré l'influence exercée par certains de ces éléments, soit pour l'ensemble de la nutrition, soit sur une fonction spéciale.

La remarquable découverte de G. Bertrand du rôle essentiel du manganèse dans les phénomènes d'oxydation de la laccase a orienté la physiologie expérimentale dans une voie nouvelle et fut le point de départ de nombreux travaux.

Citons les belles de ce savant sur le rôle physiologique important que joue le manganèse dans le développement de l'*Aspergillus Niger* ; celles de Javillier, sur les zinc chez les végétaux ; d'Agulhon et de Voicu sur le bore ; de Delezenne, G. Bertrand et Vladescu, G. Bertrand et Benzon, G. Bertrand et Mme Beauzemont-Brandt, sur le zinc chez les animaux ; de G. Bertrand et Mokragnatz sur le nickel et cobalt chez les plantes ; de G. Bertrand et Machebœuf et Nakamura sur les mêmes éléments chez les animaux ; de G. Bertrand et Mme Voronca-Spirt sur le titane chez les végétaux et chez les animaux ; de G. Bertrand et Mme Rosenblatt sur le manganèse.

Ces travaux ont une grande valeur, non seulement pour la biologie générale, mais également pour la biologie appliquée.

L'étude de ces infiniment petits chimiques a ouvert une voie nouvelle dans les recherches biologiques et il est à prévoir que cette étude nous donnera encore des résultats inattendus.

Nous avons essayé d'apporter une faible contribution à cette étude, en nous attachant à la recherche du plomb.

La présence du plomb est très fréquente dans la croûte terrestre, et dans le sol.

Le plomb étant si répandu dans la terre, il était facile de concevoir qu'il serait assimilé par l'organisme végétal, d'où il serait introduit dans l'organisme animal par voie d'alimentation. Très peu de recherches étaient effectuées sur ce sujet, nous avons essayé de déceler la présence du plomb chez les animaux.

Cette thèse comprend deux parties :

La première traite des méthodes de destruction de la matière organique, des méthodes de séparation et de dosages du plomb dans les tissus.

La deuxième partie est consacrée à la présence du plomb dans la nature, dans l'écorce terrestre, dans l'eau, dans les aliments et de sa toxicité. Puis nous exposons la méthode de destruction, de séparation et de dosage du plomb que nous avons employée.

Nous y mentionnons les travaux antérieurs au nôtre, et exposons les résultats de nos recherches sur le dosage du plomb chez un certain nombre d'animaux.

Ce travail, directement inspiré par M. le Profes-

seur Gabriel Bertrand, a été effectué dans le laboratoire de Chimie biologique de la faculté des sciences à l'Institut Pasteur.

Nous nous félicitons d'avoir eu un maître aussi éminent pour guider nos recherches, et nous nous permettons de lui exprimer notre vive reconnaissance et notre gratitude pour l'excellent accueil qu'il nous a réservé, ainsi que pour les précieux conseils qu'il nous a donnés au cours de ce travail.

PREMIÈRE PARTIE

Présence du plomb chez les animaux.

CHAPITRE PREMIER

LE PLOMB. QUELQUES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES ET ANALYTIQUES

Avant d'exposer la technique employée au cours de ce travail, je tiens à rappeler les propriétés physiques et chimiques, les plus importantes du plomb et de ses composés, auxquels on a recours dans les opérations qui ont pour but d'extraire, d'isoler et de doser le métal.

HISTORIQUE.

Le plomb est connu depuis le ^{xx}e siècle avant Jésus-Christ. On a trouvé du plomb dans les tombeaux égyptiens et chaldéens.

On a signalé également sa présence dans les bijoux égyptiens, en particulier dans des miroirs dont il constituait, sous forme de gros fil, la garniture extérieure (Berthelot, 1898).

On a signalé encore la présence du plomb dans les vases de Chine et de Japon (Morin, 1874 ; Kalischer, 1874).

Pline le désigne sous le nom de *plumbum nigrum*.

On ne commence à parler de coupellation, qu'au temps de Strabon ; aux yeux des fondeurs romains, le plomb n'était qu'une impureté, une écume d'argent.

Chez les alchimistes, il portait le nom de *Saturne*, en raison de son affinité pour les autres métaux. Ce nom est encore quelquefois usité dans la dénomination de certains sels, notamment l'acétate et le sous-acétate de plomb, ou sucre de Saturne et extrait de Saturne (Berthelot, 1893).

En 1623, Gomeldon imagina le traitement de la galène à la houille ; les perfectionnements dans les procédés et dans les appareils devinrent dès lors de plus en plus nombreux.

Propriétés physiques.

Le plomb est un métal gris bleuâtre, très brillant dans sa coupure fraîche, il est assez mou pour être rayé par l'ongle et pour laisser une trace grise sur le papier (W. Spring, 1881).

Il se ploie avec une grande facilité ; il occupe le sixième rang pour la malléabilité, le huitième pour la ductibilité, le dernier pour la ténacité (Thomson).

Le plomb cristallise par fusion en octaèdres réguliers (Stolba, 1865), et également par précipitation lente de ses solutions salines au moyen de zinc entouré d'amiante, sous la forme dite « arbre de Saturne ».

Sa densité varie avec sa pureté et son état physique (Kahlbaum, Roth et Siedler, 1902). Distillé dans le vide et cristallisé, on a $D_{20} = 11,3415$ et $11,347$ après compression ; le plomb spongieux donne $11,542$ avant fusion.

Le plomb fond entre 330 et 350° . Chaleur spécifique $= 0,030887$ entre 15 et 100° (Stracciati et Bartoli, 1895). Le poids atomique du plomb a été fixé, par la commission internationale de 1905, à $206,9$ (Marignac, 1858).

Propriétés chimiques.

Le plomb se ternit rapidement à l'air, à la température ordinaire par suite d'une oxydation superficielle et de la formation d'une couche de sous-oxyde, Pb_2O ; à sa température de fusion, cette oxydation est beaucoup plus rapide, il se forme un oxyde PbO , le massicot, de couleur jaune, qui fondu, donne par refroidissement, la litharge cristallisée en petites écailles (Vöhler, 1856).

Les halogènes, le soufre, le sélénium, le tellure, les acides, les alcalis, attaquent facilement le plomb. Il s'unit aussi à la plupart des métaux pour former des alliages.

Les principaux composés du plomb.

1^o *Chlorure de plomb*, PbCl^2 (Rhodin, 1896), cristallisé en lamelles ou en aiguilles hexagonales blanches et soyeuses. Il est un peu soluble dans l'eau, beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante.

2^o *Iodure de plomb*, PbI^2 (Deville 1856 ; Gay-Lussac, 1827) ; obtenu par précipitation, l'iodure de plomb est d'un beau jaune. Il est à peine soluble dans l'eau froide, un peu plus soluble dans l'eau bouillante. Par le refroidissement de la dissolution bouillante, il se dépose en paillettes hexagonales jaune d'or.

3^o *Le sous-oxyde*, Pb^2O ; *le protoxyde*, PbO , appelé suivant son aspect, massicot ou litharge (Bradley, 1889) ; *le sesquioxyde*, Pb^2O^3 , *l'oxyde salin*, Pb^3O^4 ou $(\text{PbO}, \text{PbO}^2)$, comme sous le nom de minium ; *le bi-oxyde*, PbO^2 , ou anhydride plombique, appelé d'après sa couleur brune oxyde puce.

4^o *Les plombites et plombates de Na et K*, dérivés de l'acide plumbeux, $\frac{\text{II}}{\text{O}} = \text{Pb} - (\text{OH})$, et de l'acide méta-plombique, $\text{O} = \text{Pb} - (\text{OH})^2$.

5^o *Sulfate de plomb*, SO^4Pb , blanc, très peu soluble dans l'eau, encore moins soluble dans l'alcool.

D'après Schnabel, la solubilité du sulfate de plomb dans l'eau pure est la même à froid qu'à 100° ; 0 gr. 0024 SO^4Pb dans 1000 cmc. de l'eau.

6^o *Azotate de plomb* $(\text{NO}^3)^2\text{Pb}$, soluble dans l'eau.

7° *Carbonates de plomb* : 1° la cérusite $^2(\text{CO}_3\text{Pb})$, $\text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$; 2° carbonate neutre de plomb, CO_3Pb .

La céruse est employée comme couleur dans la peinture à l'huile et pour la préparation du mastic, du vernis à l'huile de lin et du minium. On l'utilise aussi dans les fabriques de faïence pour la préparation des couvertes.

Les couleurs à l'huile sont formées par le mélange de matière solide, d'huile siccative et d'essence de térébenthine.

8° *Chromate de plomb*, CrO_4Pb , couleur jaune citron, insoluble dans l'eau et l'acide acétique.

9° *Sulfure de plomb*, PbS , se rencontre cristallisé dans la nature (galène); on peut le reproduire amorphe ou cristallisé (Meyer, 1903).

10° *Acétate de plomb* $(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2\text{Pb} + 3\text{H}_2\text{O}$, et le sous-acétate de plomb.

Réactions de sels de plomb.

Les solutions de sels de plomb donnent les réactions suivantes :

1° *L'hydrogène sulfuré* H_2S , produit en milieu acide un précipité noir de sulfure de plomb, PbS . Ce sulfure est insoluble dans les sulfures alcalins. Le sulfure de plomb est attaqué par l'acide azotique, surtout à chaud. Si cet acide est concentré, le sulfure de plomb se convertit en un mélange d'azotate et de sulfate de plomb, la formation de ce der-

nier est due à l'oxydation partielle du soufre.

Si l'acide azotique est dilué, le sulfure de plomb est presque totalement converti en azotate, en même temps qu'il se dépose du soufre.

2° *Le sulfure d'ammonium* $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, donne le même précipité noir de sulfure de plomb.

3° *Iodure de potassium*, précipité jaune.

4° *Chromate de potassium*, précipité jaune, soluble dans la potasse.

5° *Acide sulfurique*, précipité blanc, soluble dans la potasse et le tartrate d'ammoniaque.

6° *Le PbO_2* , donne avec le tetra-méthyle diamino-diphényle méthane, en solution acétique, une coloration bleue.

7° *Electrolyse*. Si dans une solution nitrique d'un sel de plomb, on fait passer un courant électrique, en se servant d'une anode formée d'une lame ou d'un fil de platine, le plomb dépose sous forme de PbO_2 sur l'anode.

Les ions Pb^{II+} , en solution nitrique, donnent naissance aux ions Pb^{IV+} , qui aussitôt en présence d'eau, fournissent PbO_2 , ou un hydrate, d'après :

$\text{Pb}^{IV+} + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}^+ + \text{PbO}_2$, et plus souvent $\text{PbO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

8° *Spectroscopie*. L'étincelle éclatant entre deux électrodes de plomb métallique donne un spectre dont les raies principales sont :

	Divisions du micromètre	Longueurs d'onde
1° α	205,95	405,6 caractéristique
2° { β	134,02	500,3
{ γ	109,00	560,7

Avec l'azotate de plomb en dissolution on obtient :

205,95	405,6
134,02	500,3

CHAPITRE II

LES MÉTHODES DE DOSAGE DU PLOMB

On peut doser le plomb par les méthodes suivantes : gravimétriques, titrimétriques, colorimétriques et néphélométriques.

a) Méthodes gravimétriques.

1° *Comme sulfate de plomb.* — Cette méthode est applicable lorsqu'on se trouve en présence de quantités très variables de plomb.

Dans la solution qui contient le plomb, on ajoute de l'acide sulfurique, et de l'alcool à 95°, trois fois le volume de la solution, et on abandonne 24 heures pour que le sulfate de plomb se dépose.

On filtre et on lave le précipité avec l'alcool à 95° dans lequel on a ajouté de l'acide sulfurique. On le sèche, on le calcine et on pèse le précipité de sulfate de plomb.

En multipliant le poids obtenu par 0,6832 on obtient la quantité de plomb métallique.

Pour le micro-dosage gravimétrique, on pèse le précipité de sulfate de plomb à l'aide d'une micro-balance.

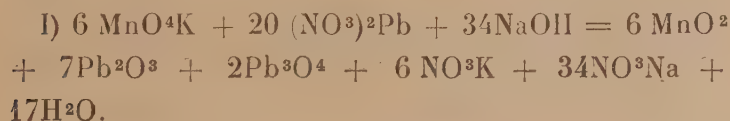
2° *Comme chromate de plomb.* — La solution plombique, préalablement neutralisée, est légèrement acidulée par addition d'acide nitrique, puis portée à l'ébullition ; on y fait tomber peu à peu en agitant un excès de chromate d'ammonium. Cette addition doit durer 10 minutes ; on laisse reposer, on recueille le précipité sur creuset de Gooch, on le lave à l'eau chaude, on le sèche à 130-140° et on le pèse.

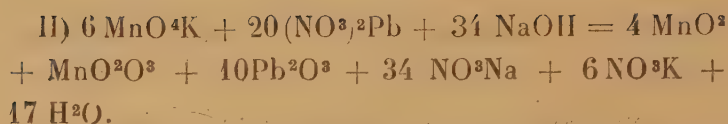
b) Méthodes titrimétriques.

Pour les dosages titrimétriques du plomb on utilise la méthode par l'iode et la méthode par le permanganate de potassium.

1° *Détermination du plomb par l'iode.* — Le plomb est séparé par la méthode électrique. L'électrode de platine sur laquelle le plomb est déposé est traitée par une solution d'iodure de potassium à 5 %, dans laquelle on a ajouté quelques gouttes d'acide acétique, ensuite par une solution d'acétate de sodium à 30 %. On lave avec de l'eau, et le tout est rassemblé dans une fiole conique. L'iode mis en liberté est titré avec une solution de thiosulfate N/1000. A 1 cmc. de thiosulfate N/1000 correspond 0,01 mgr. Pb.

2° *Détermination du plomb par le permanganate de potassium.* — Ce dosage est basé sur l'équation :





On introduit 20 cmc. MnO^4K à 3 0/00 dans une fiole de 500 cmc., on ajoute 400 cmc. d'eau distillée, 5 cmc. NaOH à 0,5 N et de 2 à 5 gr. de NO^3K . On fait couler la solution d'azotate de plomb, cmc. par cmc. Vers la fin, on dépasse un peu le virage pour que la couleur persiste une minute. On peut de même employer un excès de permanganate que l'on peut retirer avec une solution titrée de plomb (H. Bollenbach, 1909).

La méthode par l'iode est la plus employée.

c) Méthodes colorimétriques.

Les méthodes colorimétriques pour le dosage du plomb sont les suivantes :

1^o La méthode par l'hydrogène sulfuré ou par le sulfure de sodium ;

2^o La méthode par le tétra-méthyle diamino-diphényle méthane en solution acétique.

1^o *La méthode par l'hydrogène sulfuré ou par le sulfure de sodium.* — Cette méthode est basée sur la couleur noire, que prend une solution de plomb, à laquelle on ajoute du sulfure de sodium, ou dans laquelle on fait passer un courant d'hydrogène, sulfuré. On compare l'intensité de la couleur à l'aide d'une échelle-étalon.

On ajoute quelquefois de la gélatine pour empêcher le dépôt du sulfure de plomb.

Tous les métaux qui donnent des sulfures en milieu alcalin, quand on travaille avec le sulfure de sodium, ou en milieu acide, quand on travaille avec l'hydrogène sulfuré, causent des erreurs de dosage.

2° *La méthode par le tétra-méthyle diamino-diphényle méthane.* — Dans cette méthode, le plomb doit être préalablement transformé en bioxyde de plomb, soit à l'aide du courant électrique, soit par l'oxydation de l'azotate de plomb avec NaOCl à chaud.

L'oxyde de plomb est traité par le tétra-méthyle diamino-diphényle méthane en solution d'acide acétique.

On obtient une coloration bleue. On compare l'intensité de la couleur à l'aide d'une échelle colorimétrique.

L'échelle est obtenue à partir d'une solution connue d'azotate de plomb, transformé en bioxyde par le courant électrique.

d) Méthode néphélométrique.

Dans la solution qui contient le plomb, on ajoute quelques gouttes d'acide azotique, on évapore à sec. On reprend le résidu avec de l'eau et on met la solution dans le verre du colorimètre.

On ajoute une goutte d'acide acétique et une

goutte de chromate de potassium à 10 %. Après avoir agité, on compare le trouble avec des troubles-étalon d'une échelle de solutions qui contiennent de 0,03 mgr. à 0,6 mgr. de plomb pour 100 cmc.

CHAPITRE III

LA RECHERCHE ET LE DOSAGE DU PLOMB DANS LES TISSUS DES ÊTRES VIVANTS

La recherche et le dosage du plomb dans les tissus, comportent deux opérations :

- a) la destruction de la matière organique ;
- b) la séparation et le dosage du plomb.

a) La destruction de la matière organique.

Si l'on essaie de mettre en évidence les éléments chimiques qui entrent dans la constitution du tissu animal, en recourant aux réactions analytiques de ces éléments, on n'y arrive presque jamais, pas même pour ceux dont la proportion est très grande. Ceci s'explique, parce que la plupart de ces éléments se trouvent sous forme de combinaisons très complexes.

Donc, pour mettre en évidence un élément chimique quelconque, on doit détruire la matière organique.

Pour détruire les matières organiques, nous pouvons employer les procédés suivants : calcination,

combustion dans la bombe calorimétrique et la destruction par la voie chimique.

La calcination peut être employée dans le cas où nous avons des éléments, qui ne donnent pas de composés volatils, à des températures très élevées.

Pour les recherches du plomb, cette méthode de destruction n'est pas recommandable, par suite de la volatilité de l'oxyde de plomb, qui se forme.

Le procédé le plus usité dans les recherches bio-chimiques et toxicologiques est celui qui a recours à un agent chimique autre que l'oxygène libre.

Ces procédés sont :

1^o La méthode par le nitrate de potassium, appliquée par Orfila et perfectionnée par Wölher et Siebold ;

2^o La méthode par l'acide azotique, due à Orfila, dont les variantes les plus importantes sont celles de Marino-Zuco et de Gasparini.

3^o La méthode par le chlore naissant, imaginé par Duflos et Millon en 1838, et perfectionnée par Frésinius et Babo, la plus usitée dans les laboratoires de toxicologie ;

4^o La méthode par le mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique, proposée en 1848 par Filhol.

b) La séparation du plomb.

Pour la séparation du plomb, on peut suivre les méthodes :

1^o par voie chimique ;

2^o par voie électrique.

1^o *Par voie chimique.* — Après la destruction de la matière organique par le mélange sulfonitrique, on neutralise le liquide par l'ammoniaque, et on le traite par l'hydrogène sulfuré ; le plomb, le fer, le manganèse, le cuivre, etc..., précipitent.

On filtre. On traite le précipité des sulfures formés, par l'alcool plus l'acide sulfurique, pour se débarrasser du fer et du manganèse ; par le CNK, pour enlever le cuivre. On dissout le sulfure de plomb dans l'acide azotique. On oxyde par le NaOCl au bain-marie, on filtre le bioxyde de plomb formé ; ensuite on le traite avec le tétra-méthyle diamino-diphényle méthane et l'acide acétique. On obtient une coloration bleue.

En employant cette méthode de séparation, on détermine colorimétriquement le plomb.

2^o *Par voie électrique.* — On précipite le plomb avec l'hydrogène sulfuré en milieu d'acide chlorhydrique. On dissout le sulfure de plomb dans l'acide azotique. On évapore à sec.

On reprend le résidu avec de l'eau acidulée par l'acide azotique. On transforme le plomb en bixoyde de plomb à l'aide du courant électrique.

L'acidité de la solution doit être de 0,7 % NO^3H . L'intensité du courant de 2 ampères, sous une tension de 3,3 volts.

Le dosage du plomb se fait colorimétriquement

avec le tétra-méthyle diamino-diphényle méthane en solution acétique.

La présence des sels de cuivre cause des erreurs. Dans une solution de cuivre, même s'il n'y a pas de plomb, on en trouve et les résultats sont entachés d'une erreur par excès de 0,005 à 0,01 mgr. Plomb (A. Seiser, A. Neke et H. Müller, 1929).

DEUXIÈME PARTIE

Le plomb dans la nature.

CHAPITRE PREMIER

a) Le plomb dans l'écorce terrestre.

Le plomb est très rare à l'état natif, cependant on en a trouvé en Suède, au Mexique et dans le Nassau, sous forme de cristaux cubiques.

On le rencontre très répandu sous forme de minéraux.

De nos jours, on admet que le plomb a été déposé sous forme de galène et que les autres sels naturels, carbonates, sulfates, phosphates, chlorures, etc..., sont dûs aux altérations superficielles (Fuchs et de Lannay).

Le minerai de plomb le plus répandu est la galène, sulfure de plomb, cristallisé dans le système cubique, de couleur grise, à l'état métallique, cité par Pline.

D'autres variétés de galène sont : la targionite, qui contient 4 % d'antimoine, la steimannite, qui contient de l'antimoine et de l'arsenic, la clausthalite, qui contient du sélénium (Rose, 1824; Zinken,

1825 ; Stomeyer, 1824), l'altaïte, qui contient du tellure,

La cérusite (cerussa de Pline), qui est un carbonate de plomb cristallisé dans le système rhombique.

L'anglésite, sulfate de plomb, anhydre, cristaux rhombiques (Sella, 1879), la lamarkite, de composition S^2O^5Pb (Pisani), cristaux monocliniques, blanc verdâtre ou jaunâtre, la linarite, sulfate cuprifère hydraté, $SO^4(Cu, Pb)$, H^2O , de couleur bleue d'azur monoclinique.

Le massicot, PbO , que l'on trouve dans le quartz et roches volcaniques, le minium, Pb^3O^4 , de couleur rouge.

Les phosphates et les arséniates, représentés par : le pyromorphite, verte ou brune, hexagonale (G. Rose, 1852 ; Kerston, 1832), le plombgome, phosphate de plomb avec hydrate d'aluminium (Schabus, 1857 ; Dufrenoy, 1835).

La crocoïse, chromate de plomb, monoclinique, qui se nomme encore plomb rouge de Sibérie (Dauber, 1859).

Il y a beaucoup d'autres minéraux, qui contiennent du plomb, ce qui montre que le plomb est très répandu dans l'écorce terrestre.

b) Le plomb dans l'eau.

On sait que l'eau attaque le plomb avec plus ou moins de facilité selon qu'elle est plus ou moins pure. Lorsqu'on introduit dans un flacon rempli de

l'eau distillée, des lames de plomb bien propres, on voit se former au bout de peu de temps un trouble blanchâtre d'hydroxyde de plomb ; une partie notable de ce précipité entre en dissolution. Si l'eau distillée, contient aussi de l'acide carbonique, il se produit, en même temps que l'hydroxyde du carbonate basique de plomb.

L'air facilite l'oxydation et la formation de composés plombiques dont une partie passe en dissolution.

L'eau de pluie, qui renferme de l'air et du gaz carbonique, attaque le plomb avec rapidité ; c'est ce qui explique l'usure des toitures en plomb.

D'après Gauthier, l'eau de Seine mise en contact avec du plomb, a pris 0,4 gr. de métal par litre.

Pappenheim (1868), a étudié en détail l'action de certains sels dissous dans l'eau.

La présence du plomb dans l'eau potable est due au séjour de l'eau dans des réservoirs de plomb, dans des poteries vernissées au plomb, ou au passage de l'eau dans les tuyaux de plomb.

La question du danger que présente l'emploi du plomb pour amener ou conserver les eaux potables n'est pas nouvelle ; Galien a signalé les inconvénients des tuyaux de plomb ; Vitruve en condamne l'usage et fait ressortir les dangers du dépôt plombifère qui se forme à l'intérieur de ces tuyaux.

La présence des sels calcaires abondants diminue l'attaque du plomb ; il se forme dans les tuyaux un enduit protecteur.

Certaines matières organiques, semblent empêcher l'attaque du plomb par l'eau.

P. Bronardet et J. Ogier, ont étudié la solubilité du sulfate de plomb dans l'eau et dans les différents liquides.

Voici les poids de sulfate de plomb, que dissolvent 100 gr. des liquides suivants :

Eau distillée	0,004
Eau salée à 1 %	0,011
Eau salée à 5 %	0,108
Acide chlorhydrique à 1 %	0,178
Solution de pepsine à 5 % avec 0,1 % d'acide chlorhydrique.....	0,017

A. Barillé (1911), a étudié l'action de l'eau de seltz sur les métaux qui entrent dans la composition des armatures dites « têtes du siphon ».

Métal dissout
par litre d'eau
de seltz
en SO⁴Ph

1° Lames métalliques mises en expérience pendant 6 mois. Plomb pur.....	0,0625 gr.
2° Têtes de siphon laminées contenant 19,47 % Pb.	0,0905 gr.
3° Têtes de siphon laminées contenant 40,10 % Pb.	0,110 gr.
4° Etain vendu pour étamage et renfermant 0,519 gr. % Pb.....	0,106 gr.

Malaguti, Durocher et Sarzeau, 1849, soutiennent l'existence du plomb dans l'eau de mer. En examinant plusieurs espèces de fucus, ils ont trouvé dans leurs cendres $\frac{18}{1.000.000}$ de Pb.

Ils n'ont pas pu le mettre en évidence directe-

ment dans l'eau de mer, par suite de sa faible teneur en plomb.

c) Le plomb dans les aliments.

Beaucoup d'aliments peuvent contenir habituellement ou accidentellement de petites quantités de plomb. Au nombre des aliments qui contiennent quelquefois du plomb, il faut citer d'abord la farine et le pain. La farine peut renfermer de la céruse ou du plomb provenant du bouchage des trous dans les meules qui ont servi à écraser les grains.

Le passage du plomb dans les aliments conservés en présence d'étamages plombiques, est un fait très certain. Gautier a trouvé les quantités suivantes de plomb dans diverses conserves alimentaires :

	Ph. par kgr. de substance en milligrammes
Petits pois reverdis au cuivre	2,8
Haricots verts reverdis	2,0
Sardines à l'huile	45,0
Sardines à l'huile	39,0
Maquereaux à l'huile	49,0
Thon à l'huile	30,0
Saumon conservé.....	30,0
Foie gras	11,8
Homard	27,0

On a trouvé du plomb dans les produits de pâtisseries, dans lesquels on a ajouté du chromate de plomb, pour donner à la pâte une coloration jaune (Galipe, 1879).

Le plomb est très répandu dans les boissons alcooliques. L'addition de litharge au vin est une pratique répréhensible déjà ancienne, qui a pour but de combattre l'acidité du vin ; la neutralisation par le litharge donne naissance à l'acétate de plomb, dont la saveur sucrée contribue à masquer le mauvais goût du liquide.

d) Toxicité du plomb.

Le plomb est un métal toxique. L'intoxication lente par le plomb, connue sous le nom de *satur-nisme*, est extrêmement répandue.

Les modes d'intoxication par le plomb sont des plus variés.

Par une foule de circonstances, l'homme est exposé à absorber de petites quantités de composés plombiques qui, à la longue, finissent par déterminer des accidents graves.

O. Gautier, dans son livre sur le « Plomb et le Cuivre au point de vue de l'hygiène », a signalé un grand nombre de ces causes accidentelles d'empoisonnement plombique.

Mais les intoxications les plus répandues sont des intoxications professionnelles.

En effet, ce métal est d'un usage courant, soit à l'état métallique soit sous forme de sels.

Par exemple : le plomb métallique est employé pour les canalisations de gaz, d'eau potable ; dans

l'industrie de l'acide sulfurique et dans la fabrication des accumulateurs ; il entre dans la composition des caractères d'imprimerie, des alliages pour la soudure ; les papiers dits papiers d'étain, destinés à envelopper les matières alimentaires, contiennent du plomb.

Beaucoup de composés plombiques sont employés en médecine, par exemple la litharge, l'acétate, le sous-acétate de plomb, l'iodure de plomb, le savon de plomb.

Dans l'industrie, les composés plombiques ont aussi de nombreuses applications : le carbonate de plomb ou céruse est la plus importante des couleurs utilisées dans la peinture en bâtiment ; pour la fabrication du mastic ; le chromate de plomb est aussi employé en peinture ; le minium est utilisé en verrerie, en peinture pour couvrir les objets en fer.

Tous les ouvriers occupés à la fabrication et au maniement de plomb et de ses composés sont, à des degrés divers, sujets à l'empoisonnement chronique, au saturnisme.

Dans le *Traité d'hygiène industrielle* de Napias, 88 professions ont été relevées comme pouvant entraîner l'empoisonnement saturnin.

L'étude de la toxicité du plomb a fait l'objet de nombreux travaux, dont voici les plus importants :

Danger et Flandin, 1844, en détruisant la matière organique par combustion, trouvent du plomb dans le foie, mais ils n'en trouvent pas dans le sang. Ils

montrent en même temps que le plomb s'absorbe par la peau.

Breton, 1903, signale que la peinture fraîche à base de céruse produit une émanation plombique, qui est toxique.

G. Meiller, 1913, trouve 0.0107 gr. plomb dans 1000 cmc. de sang, après une intoxication par le plomb.

Le même auteur, en 1914, dose le plomb dans différents organes de l'homme, dans le cas de saturnisme, en utilisant la méthode colorimétrique, après séparation du plomb par la voie électrique.

Pb par kgr. de matière	
	gr. Pb
Poils des aisselles, du pubis	0,050 à 0,550
Cheveux	0,020 à 0,270
Dents.....	0,006 à 0,018
Foie	0,0018 à 0,0099
Rate	0,0002 à 0,008
Substance grise cérébrale	0,0016 à 0,006
Reins	0,0006 à 0,0035
Peau	0,0002 à 0,0044
Côtes, cartilages costaux	0,0004 à 0,0025
Gros vaisseaux	0,0008 à 0,0016
Poumons	0,0005 à 0,0012
Pancréas	0,0005 à 0,0008
Cervelet.....	0,0002 à 0,0008
Cœur	0,0003 à 0,0006
Muscle	0,0002 à 0,0003
Substance blanche cérébrale	0,0001 à 0,0004
Thyroïdes	0,0002 à 0,0003
Miscéphale	0,0001 à 0,0003
Placenta	0,050 à 0,120

O. Schumm, 1922, recherche le plomb dans l'urine. Il détruit la matière organique avec l'acide azotique et il sépare le plomb par voie électrique. Il constate que le plomb se dépose en même temps aux deux électrodes.

I. Carles, H. Blanc et Fr. Leuret, 1922, étudient l'élimination du plomb par la muqueuse intestinale. Ils font des injections intramusculaires à raison d'un gr. d'acétate de plomb pour un chien de 15 kgr. Ils sacrifient l'animal après 56 heures.

Ils trouvent :

- Intestin grêle = traces.
- Contenu de l'intestin grêle = traces
- Gros intestin = traces.
- Rein = traces.
- Foie = traces sensibles.
- Pancréas = traces.
- Glandes salivaires = traces impondérables.
- Bile = traces sensibles.
- Point d'injection = 0,95 gr.

J. A. Christiansen, G. Hevesy et Fr. Lambolt, 1924, suivent la circulation du plomb dans l'organisme, par une méthode radiochimique. Ils ont trouvé que les quantités de plomb accumulées dans le foie et éliminées par les fèces, sont plus grandes que les quantités dans le rein et dans l'urine. Ils ont trouvé 90 % de plomb injecté.

J. Effront, 1924, montre que la toxicité des sels du plomb dépend du pouvoir d'absorption.

Kretschmer et Frieder, 1925, constatent que le

contenu en cholestérol du sang est augmenté dans les cas d'intoxications par le plomb.

Rudolf Ehrenberg, 1925, montre la répartition du plomb dans les différents organes de l'animal. Il fait l'injection avec le tri-éthyle chlorure de plomb et avec le tri-phényle chlorure de plomb.

1^o *Tri-éthyle chlorure de plomb* = 60 mgr. Pb.

Peau	27,3
Sang	6,8
Cerveau et moëlle épinière.....	3,4
Poumon	0,0
Tube digestif	5,5
Foie	2,0
Rein.....	0,0
Urine	11,5
	56,5

2^o *Tri-phényle chlorure de plomb* = 61,2 mgr. Pb.

Peau	35,5
Sang	0,0
Cerveau et moëlle épinière.....	7,5
Poumon	0,0
Tube digestif	1,7
Foie	0,7
Rein.....	0,0
Urine	13,6
	59,0

Frantz Schuetz et Hugo Bernhardt, 1926, trouvent que dans les cas d'intoxication le plomb est en grande quantité dans le gros intestin, dans le cerveau et dans la vessie et en petite quantité dans le poumon, dans le foie et dans le rein.

Max Klostermann, 1927, détermine colorimétri-

quement le plomb dans l'urine, le foie, le sang et dans d'autres organes, dans les cas d'intoxication.

Paul Schmidt, 1927, cherche qualitativement le plomb dans le liquide céphalo-rachidien et dans l'urine. Il emploie la méthode colorimétrique avec le tétra-méthyle diamino-diphényle méthane. Il fait la destruction de la matière organique avec le mélange sulfo-nitrique et il oxyde avec l'hypochlorite de soude le plomb à l'état de bioxyde. Il cherche aussi le plomb dans le noyau cellulaire.

Banger Berg, 1928, trouve 0,1 mgr. de plomb dans 20 cmc. de sang, en cas d'intoxication.

P. W. Danckwort et E. Juergens, 1928, dans la contribution à la toxicologie du plomb et de ses composés, emploient la méthode de séparation électrique et la méthode colorimétrique avec le tétra-méthyle diamino-diphényle méthane, pour identifier le plomb.

En 1928, les mêmes auteurs dosent le métal dans les os, chez les chiens empoisonnés par le plomb.

Ils font la destruction des os avec l'acide azotique fumant. Ils dosent le plomb néphélométriquement avec le chromate de potassium et l'acide acétique, et trouvent que le plomb s'accumule dans les os et que les os plats sont plus riches que les os longs.

D'autres travaux sur la toxicologie du plomb ont été réalisés ces dernières années par un grand nombre d'auteurs, dont nous mentionnons les noms ci-après : L. Sereim, 1928 ; F. Briker, 1929 ; P. W. Danckwort et W. Ude, 1926 ; A. Brüning et B. Kraft,

1928 ; P. W. Danckwort et Jürgens, 1929 ; Kockel et Timm, 1929.

En résumé, le plomb s'absorbe par la voie buccale, par les muqueuses, par la respiration et par la peau. Il se localise dans le foie, le rein, le cerveau et dans les os.

Il s'élimine par l'urine et par les matières fécales.

CHAPITRE II

LE PLOMB NORMAL DANS LE TISSU ANIMAL

D'après ce que nous venons d'exposer, on voit que le plomb a été trouvé dans les organes, en cas d'intoxication.

A cause de sa toxicité, son existence normale chez l'homme et chez les animaux paraissait peu probable sinon impossible.

Voici, par exemple, ce que disait en 1899 Ogier à ce propos :

« Si les qualités de plomb trouvées dans le tube digestif sont assez considérables, il n'y aura pas de doute sur la réalité de l'empoisonnement. Mais la constatation de très faibles doses de plomb n'a qu'un intérêt restreint ; s'il y a normalement du plomb dans nos tissus, la présence de ces très faibles doses ne prouverait même pas qu'il s'agit d'un empoisonnement chronique. On a longtemps discuté pour savoir s'il existe réellement dans l'organisme du plomb faisant partie intégrante de nos tissus ; il est fort peu probable qu'il en soit ainsi. Mais d'après ce qui a été dit à propos de la multiplicité des causes qui concourent à faire pénétrer

en nous de petites quantités de plomb, par la poussière, par les aliments, les boissons, etc..., il ne faut pas s'étonner si l'on rencontre assez fréquemment des traces de ce métal dans les viscères d'individus qui n'ont aucunement succombé à une intoxication plombique, ni aiguë, ni chronique, et qui même n'ont éprouvé aucun symptôme de saturnisme. »

Les recherches les plus importantes, concernant la présence normale du plomb chez l'homme et chez les animaux, sont par ordre chronologique les suivantes :

En 1838, Devergie annonce à l'Académie de Médecine qu'il a trouvé du cuivre et du plomb dans les cendres de foie et de l'intestin d'un homme.

Barse, 1843, dit qu'il a trouvé du plomb dans les cadavres de deux hommes qui sont morts dans l'Hôpital de Paris.

Il emploie le procédé Orfila pour la destruction de la matière organique, par l'acide azotique et le chlorate de potassium.

En 1843, Devergie soutient que le cuivre et le plomb se trouvent à l'état normal et que la présence de ces deux éléments dans l'organisme ne prouve aucune intoxication accidentelle ou volontaire.

Barse, Lanaux et Folin, 1844, montrent qu'on a trouvé du cuivre et du plomb dans le foie et dans l'intestin de deux individus décédées dans l'Hôpital de Paris.

Ils affirment que le cuivre et le plomb trouvés sont normalement dans l'organisme.

Devergie (1) trouve les quantités suivantes de plomb dans divers organes :

Estomac d'un enfant de 8 ans		0,004	gr. Pb.
Intestins d'un enfant de 14 ans		0,025	—
Estomac d'une femme adulte		0,020	—
Intestin d'une femme adulte		0,030-0,040	—
Cerveau d'une femme adulte		0,006	—

Legrip estime à 0,005 gr. le plomb contenu dans 1 kgr. de foie.

Orfila soutient aussi l'existence normale du plomb dans l'organisme.

Eiykmann a trouvé le plomb dans le foie humain.

Forchhammer l'a signalé dans les cendres d'animaux marins.

Oidmann dit que le plomb se trouve à côté du manganèse dans le foie et dans la rate de l'homme.

Les cendres de foie contiennent 0,81 mgr. Pb %.

Les cendres de rate contiennent 0,03 mgr. Pb %.

En 1848, E. Millon, en employant la calcination pour détruire la matière organique, dit qu'il a trouvé du cuivre et du plomb dans le sang de l'homme.

Philipps, en 1919, trouve du plomb dans le foie de *Fasciolaria gigantica*.

A. C. Chapman et H. Linden, en 1926, ont trouvé du plomb chez les crustacés et les mollusques.

T. Cooksey et S. G. Walton, 1929, en employant la méthode de séparation électrique et le dosage colorimétrique avec l'hyposulfite de potassium, ont trouvé que l'urine normale de l'homme contient 0 mgr. 4 de plomb par litre.

A. Seiser, A. Neke et A. Muller, 1929, déterminent le plomb dans le sang de l'homme.

Ils font la destruction de la matière organique par calcination et par voie chimique.

Ils séparent le plomb par voie électrique et ils le dosent colorimétriquement avec le tétra-méthyle-diamino-diphényle méthane en solution acétique.

Ils trouvent que 1000 cmc. de sang de l'homme contiennent 0,015 mgr. de plomb ; la même quantité pour les deux méthodes de destruction.

Ils déterminent aussi que 1000 cmc. de sang de cheval contiennent 0,01 mgr. de plomb.

W. B. S. Bichop, 1929, a trouvé du plomb dans les œufs de poule domestique.

1° Dans la coque : 0,1 à 1,6 mgr. de plomb pour 100 gr. ;

2° Dans la partie jaune : 0,2 à 1,0 mgr. de plomb pour 100 gr. ;

3° Dans la partie blanche : 0,12 à 0,48 mgr. de plomb pour 100 gr.

En étudiant soigneusement les résultats donnés par ces différents auteurs, nous avons constaté que la présence normale du plomb dans l'organisme animal n'est pas prouvée avec certitude.

Nous avons repris la question afin de donner des résultats précis.

Nous avons vu que, pour la séparation du plomb, la méthode par voie électrique a été la plus employée.

Cette méthode de séparation n'est pas recommandable.

O. Schumm, en 1922, constate que, lorsqu'on se trouve en présence de petites quantités de plomb, il se dépose en même temps aux deux électrodes.

O. Seiser, A. Nicke et H. Muller, 1929, en étudiant cette méthode de séparation, trouvent que les sels de cuivre causent des erreurs.

Dans une solution qui contient du cuivre, même s'il n'y a pas de plomb, on en trouve de 0,005 à 0,01 mgr. de plomb.

La présence des sels de cuivre est nécessaire pour la conductibilité du liquide.

Dans une solution qui ne contient pas de cuivre, mais qui contient 0,1 mgr. de plomb, on ne trouve après la séparation que 0,05 mgr. de plomb.

RECHERCHES PERSONNELLES

La destruction par le mélange sulfo-nitrique, que nous avons employé.

Dans nos recherches, nous avons employé la méthode sulfo-nitrique pour la destruction de la matière organique.

Nous avons fait la destruction dans des matras en quartz de 500 cmc.

Les tissus, coupés en petits morceaux, bien séchés dans une étuve dont la température ne dépasse pas 100°, sont introduits dans le matras ; on ajoute 60 cmc. environ d'acide sulfurique. On chauffe légèrement le ballon avec une petite flamme et on agite.

Les quantités de matière fraîche utilisée pour la destruction sont variables, de 30 à 600 grammes.

Au commencement de l'attaque, le contenu du ballon mousse ; on doit surveiller l'opération avec grande attention.

Après quelque temps de chauffage et d'agitation, le contenu du ballon devient noir et solide, se détache des parois du ballon, et SO_2 commence à se dégager. En augmentant la flamme, SO_2 se dégage en abondance. On peut continuer à chauffer, sans craindre que le ballon se casse. De temps en temps, on ajoute de 10 à 15 cmc. d'acide sulfurique jus-

qu'à ce que le tout devienne un liquide visqueux.

La quantité d'acide sulfurique ainsi introduite est au minimum de 120 cmc.

A ce moment on procède à l'introduction d'acide azotique ; au début par petites quantités. On diminue la flamme, au cas où il se produit de la mousse.

Avec le temps, le contenu du ballon devient un liquide noir, ensuite rouge ; la destruction de la matière organique dure de 8 à 10 jours.

La destruction est terminée, lorsque, après refroidissement, le liquide du ballon est incolore. A chaud, le liquide reste coloré en jaune, à cause des sels de fer.

On ajoute au liquide clair, transvasé dans une capsule en platine, les eaux de lavage du ballon.

On évapore à sec le contenu de la capsule ; pendant ce temps on agit avec une baguette en silice, pour empêcher la projection du liquide.

Si le résidu de la capsule reste noir après l'évaporation, cela dénote que la destruction n'a pas été complète ; alors on ajoute de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique, jusqu'à ce que le résidu reste incolore ou jaune.

La méthode de séparation et de dosage du plomb que nous avons employée.

Dans la capsule en platine, qui contient le résidu, provenant de la destruction sulfo-nitrique, on ajoute 10 cmc. d'acide chlorhydrique concentré et on éva-

pore à sec. On répète cette opération deux fois, pour insolubiliser la silice.

On reprend alors avec de l'eau chaude légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique, on filtre et on lave plusieurs fois.

Dans cette solution on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré durant 1/2 heure. La solution doit être faiblement acidulée, sinon le plomb qui se trouve en petites quantités, ne précipite pas. Si la solution est trop acide, on neutralise l'excès d'acidité avec l'ammoniaque diluée.

On bouche la fiole conique, dans laquelle on a fait la précipitation et on la laisse reposer pendant 24 heures.

Pendant ce temps, le soufre qui prend naissance par la décomposition de l'hydrogène sulfuré, entraîne le sulfure de plomb, qui sans cela reste à l'état colloïdal et traverse le filtre.

Par le traitement avec l'hydrogène sulfuré, on précipite les sulfures des métaux, qui donnent des sulfures insolubles dans le milieu d'acide chlorhydrique, soit Pb, Cu, Sn.

Après 24 heures, on filtre, on lave le précipité des sulfures avec de l'eau saturée avec l'hydrogène sulfuré et faiblement acidulée avec de l'acide chlorhydrique. Le filtrat doit être incolore.

On dissout dans l'acide azotique étendu de son volume d'eau et bouillant les sulfures qui se trouvent sur le filtre. On lave le filtre plusieurs fois avec de l'eau chaude, pour entraîner le sulfate de plomb,

éventuellement formé. Le tout est recueilli dans une capsule en silice. On ajoute à ce liquide quelques gouttes d'acide sulfurique et après, on évapore à sec.

Dans la capsule nous avons, du sulfate de plomb, du sulfate de cuivre, de l'étain à l'état d'acide métastannique, du sulfate de platine, qui provient de la capsule de platine, dans laquelle nous avons effectué l'évaporation.

On reprend le résidu avec de l'eau en l'agitant et on le place dans un verre à précipitation. On lave la capsule plusieurs fois avec de l'alcool à 95°, pour entraîner tout son contenu. On y ajoute encore de l'alcool pour avoir un volume 4 fois plus grand que celui de la solution aqueuse.

On le laisse 24 heures.

Le cuivre reste en solution, le sulfate de plomb, l'acide méta-stannique, le sulfate de platine, précipitent.

Après 24 heures, on filtre sur un filtre quantitatif. L'opération est répétée plusieurs fois (3 fois environ), en faisant passer le liquide sur le même filtre. Le sulfate de plomb étant très fin, de petites quantités passent à travers le filtre. On abandonne le liquide du filtrage encore 4 heures, puis on observe, si dans le fond de la fiole conique, il n'y a aucune trace de précipité. Après cela on lave le filtre avec l'alcool à 95° dans lequel on a versé quelques gouttes d'acide sulfurique à 10 %.

On sèche, on calcine le filtre avec le précipité,

dans une petite cuiller de platine à une basse température, de façon que la cuiller de platine ne devienne jamais rouge. La calcination dure environ une demi-heure. La calcination du filtre doit être faite de telle sorte que le charbon qui provient de la combustion du filtre ne réduise pas le sulfate de plomb en plomb métallique, qui, en présence du platine, donnerait un alliage, ou le plomb métallique se transformerait en bioxyde de plomb, qui est volatil.

On soumet le précipité à une fusion alcaline en présence d'un excès de soufre, pour séparer le plomb de l'étain.

On procède de la façon suivante : sur le précipité on ajoute une quantité de soufre égale à la moitié du volume de la petite cuiller. On fond le soufre à une petite flamme ; sur le soufre fondu on ajoute du carbonate de sodium. On chauffe la cuiller à une petite flamme en agitant le contenu avec une petite baguette en silice. Le sulfure de sodium se forme dans un excès de soufre, qui transforme le plomb en sulfure de plomb, l'étain en sulfo-sel, le platine en sulfure de platine.

On reprend le contenu de la petite cuiller avec le sulfure d'ammonium, on filtre, on lave plusieurs fois avec le sulfure d'ammonium.

Sur le filtre il reste le sulfure de plomb et une petite quantité de sulfure de platine, dans le filtrat passent l'étain comme sulfo-sel soluble et le reste du sulfure de platine.

On dissout dans l'acide azotique bouillant les

précipités qui se trouvent sur le filtre, on lave avec de l'eau chaude et on recueille le tout dans une petite capsule en silice. On évapore à sec. Ensuite on ajoute 2 cmc. d'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique, puis quelques gouttes d'aldéhyde formique et de la potasse, pour réduire le sel de platine métallique ; on filtre et on lave. On évapore à sec le filtrat : le résidu est repris par un peu d'eau et dans cette solution on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. On filtre le sulfure de plomb formé et on le lave avec de l'eau saturée d'hydrogène. Le filtrat doit être incolore.

On dissout le précipité dans l'acide azotique bouillant, on le lave avec de l'eau chaude et on recueille le liquide dans une petite capsule en silice. On y ajoute une goutte d'acide sulfurique, et on évapore à sec. On reprend le résidu avec de l'eau et de l'alcool à 95° en agitant, puis on le met dans un verre à précipitation, on ajoute de l'alcool pour avoir un volume de 50 cmc.

On le laisse reposer 24 heures. On filtre sur un petit filtre quantitatif et on veille à ce que le sulfate de plomb ne traverse pas le filtre. On lave, puis on sèche. On calcine dans un petit creuset. La calcination se fait au four, dont la température s'élève, peu à peu, pour que le charbon provenant de la combustion du filtre ne décompose pas le sulfate de plomb.

On pèse le sulfate de plomb à l'aide d'une microbalance. Du poids trouvé, on soustrait le poids des

cendres du filtre, et en multipliant le reste par 0,6832, on a la quantité de plomb métallique.

Cette méthode de séparation et de dosage du plomb est très longue et difficile, mais d'après les résultats obtenus en expérimentant avec une solution connue du plomb, nous avons constaté qu'elle donne des erreurs de 5 pour 100 au maximum, comme on peut le voir sur les tableaux qui suivent.

Mais elle présente un grand avantage : le précipité, après avoir été pesé, peut être soumis à un contrôle analytique, dans le but de s'assurer, que l'on a bien séparé du plomb.

Nous avons fait le contrôle par la méthode spectrographique.

Technique analytique du dosage.

Pour éprouver la méthode de séparation et de dosage du plomb, que nous venons de décrire, nous avons procédé de la façon suivante :

Nous avons fait un mélange des sels suivants :

- 1° 1 cc. d'acétate de Ca, 2 %.
- 2° 1 cc. SO^4Cu , 2 %.
- 3° 1 cc. sulfate de Mg. 2 %.
- 4° 1 cc. de SnCl^2 , 1 %.
- 5° 1 cc. SO^4K^2 , 2 %.
- 6° 1 cc. d'acide phosphorique, 1 %.
- 7° 1 cc. SO^4H^2 , 20 %.

A ce mélange nous avons ajouté différentes quantités d'une solution connue d'azotate de plomb.

Après évaporation à sec dans une capsule en platine, nous avons repris le résidu avec de l'eau chaude acidulée par l'acide chlorhydrique, nous avons filtré et lavé. Ensuite nous avons précipité par l'hydrogène sulfuré, comme ci-dessus. Toutes les expériences ont été faites en triple, nous donnons dans les tableaux les chiffres obtenus :

TABLEAU I.

Quantité prise en milligrammes	Trouvé	Différence	Erreur par 100 milligr.
2,903	2,870	— 0,033	— 1,1
2,176	2,118	— 0,058	— 2,7
1,640	1,571	— 0,068	— 4,2
1,093	1,035	— 0,058	— 5,0
0,587	0,5465	— 0,034	— 5,8
0,2903	0,2876	— 0,0027	— 0,9

TABLEAU II.

Quantité prise en milligrammes	Trouvé	Différence	Erreur par 100 milligr.
2,903	2,835	— 0,068	— 2,4
2,176	2,118	— 0,058	— 2,7
1,640	1,554	— 0,086	— 5,1
1,093	1,049	— 0,044	— 4,0
0,5807	0,5567	— 0,024	— 4,1
0,2903	0,2800	— 0,0103	— 3,8

TABLEAU III.

Quantité prise en milligrammes	Trouvé	Différence	Erreur par 100 milligr.
2,903	2,801	— 0,103	— 3,5
2,176	2,130	— 0,046	— 2,1
1,640	1,602	— 0,038	— 2,3
1,093	1,059	— 0,034	— 3,1
0,5807	0,5567	— 0,024	— 4,1
0,2903	0,2800	— 0,0103	— 3,8

Choix du matériel et sa purification.

En exposant les méthodes employées au cours de ce travail, nous avons vu que les réactifs nécessaires sont les suivants :

L'eau, l'acide sulfurique, l'acide azotique, l'acide chlorhydrique, l'ammoniaque, le carbonate de sodium, le soufre et le formiate de potassium.

Tous ces réactifs ont été purifiés et contrôlés,

L'eau distillée du laboratoire a été redistillée dans un appareil en verre, sous pression réduite.

L'acide sulfurique a été purifié par distillation dans une cornue en verre pyrex, sous pression réduite, l'acide azotique, par distillation dans une cornue en verre pyrex, l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque, par distillation et lavage.

Le carbonate de sodium et le soufre ont été purifiés par cristallisation, le premier à partir de sa solution aqueuse, le second de sa solution du sulfure de carbone.

Le formiate de potassium a été contrôlé et ne contenait pas de plomb.

Les matras, dans lesquels nous avons fait la destruction de la matière organique, sont en quartz qui fond à 2000°.

Nous n'avons pas pu employer des matras en verre pyrex, Jéna ou Si-bor, car tous contiennent du plomb, qu'ils cèdent lorsqu'ils sont soumis à une

ébullition de longue durée, en présence du mélange sulfo-nitrique.

Par exemple : un mastras neuf, verre pyrex, soumis à trois ébullitions successives, de dix jours chacune, a laissé les quantités suivantes de plomb :

1 ^{re} ébullition	0,26 mgr. Pb.
2 ^e ébullition	0,24 mgr. Pb.
3 ^e ébullition	0,20 mgr. Pb.

Le matras en Si-bor a cédé dans les mêmes conditions, après :

1 ^{re} ébullition.....	0,16 mgr. Pb.
---------------------------------	---------------

En faisant la même opération avec le matras en quartz, nous n'avons trouvé aucune trace de plomb.

Nous avons effectué l'évaporation du liquide provenant de la destruction de la matière organique, dans une capsule en platine ; nous ne pouvions employer ni une capsule en porcelaine, dont l'émail contient du plomb, ni même une capsule en silice, qui est attaquée par les phosphates en solution et qui contient du plomb sous forme de silicate de plomb.

Contrôle de la méthode de destruction.

Avant de donner les résultats que nous avons obtenus, nous avons voulu convaincre que, en employant la méthode de destruction que nous venons de décrire, il n'y a pas de perte de plomb.

Nous avons pris trois matras. Nous avons mis . dans le premier une quantité connue de plomb, d'acide sulfurique et d'acide azotique et soumis à une ébullition de 10 jours ; dans le deuxième, 500 grammes de foie de bœuf, et dans le troisième, 500 grammes de foie de bœuf et une quantité connue de plomb. Après la destruction, nous avons dosé le plomb.

Voici les résultats :

<i>I^{er} matras :</i>	
Quantité de plomb introduit	1,0674 mgr.
Quantité de plomb trouvée	1,0490 mgr.
Différence	0,0164 mgr.
<i>II^e matras :</i>	
Quantité de plomb trouvée	0,1706 mgr.
<i>III^e matras :</i>	
Quantité de plomb introduit	1,0674 mgr.
Quantité de plomb trouvée	1,2360 mgr.
Différence	0,1686 mgr.

On voit qu'on trouve la même quantité de plomb pour 500 grammes de foie de bœuf, dans les deux matras et qu'il n'y a pas de perte appréciable.

I. — LE PLOMB CHEZ LE CHEVAL.

Pour les recherches d'orientation dans notre travail, nous avons pensé que le cheval était l'animal le plus indiqué, à tous les points de vue. En effet, sa grande taille, et par suite le poids relativement élevé de tous ses organes, permet l'analyse de

presque tous les tissus, sans être obligé de recourir à un très grand nombre d'individus, pour réunir la quantité de matière nécessaire pour la recherche et le dosage du plomb.

Nous avons dosé le plomb dans les divers organes d'un même animal.

Les organes de ce cheval ont été prélevés à l'abat-

La répartition du plomb dans l'organisme du cheval.

ORGANES	Teneur en matière sèche p. 100	Teneur en cendres p. 100	Prise d'essai en gr. de matière fraîche	Teneur en plomb exprimé en milligrammes pour 1.000 grammes de			SO+Pb pesé mgr.
				Matière fraîche	Matière sèche	Cendres	
Poumon.....	20,20	1,06	250	0	0	0	0
Foie	30,48	2,30	354	0,20	0,66	8,87	0,106
Rein	16,90	1,20	310	0,39	2,30	32,50	0,177
Cerveau	19,79	1,98	230	0,62	3,10	31,11	0,222
Thyroïde	24,21	1,00	40	0	0	0	0
Rate.....	22,93	1,93	240	0	0	0	0
Intestin grêle .	22,33	0,90	134	0,53	2,37	58,88	0,106
Gros intestin .	19,41	0,60	267	0,113	0,58	18,83	0,059
Panoréas	21,11	1,29	226	0,235	1,10	18,21	0,078
Estomac	20,00	0,86	272	0,43	4,65	20,00	0,170
Muscle	25,30	1,14	338	0	0	0	0
Cœur	22,20	1,09	223	0,05	0,22	4,58	0,016
Peau	25,66	0,70	140	0,25	0,97	3,57	0,051
Testicule	15,18	1,35	240	0	0	0	0
Sang.....	30,18	0,97	570	0,06	0,19	6,18	0,050

toir de Vaugirard, immédiatement après l'abattage.

Ensuite nous les avons soumis aux opérations exposées dans la première partie de ce travail.

Les résultats des analyses sont inscrits dans le tableau page précédente.

Les conclusions qu'on peut tirer de l'examen de ces chiffres sont les suivantes :

1° Presque tous les organes et tissus du cheval renferment du plomb, en proportion de 0,05 mgr. à 0,62 mgr. pour 1000 grammes de matière fraîche et de 0,19 mgr. à 4,65 mgr. pour 1000 grammes de matière sèche;

2° La teneur en plomb varie d'un organe ou d'un tissu à un autre.

3° Les organes les plus riches en plomb, viennent dans l'ordre décroissant : le cerveau, l'intestin grêle, l'estomac, le rein, le pancréas, etc.. ;

4° Dans le muscle il n'y a pas de proportions dosables de plomb.

Nous avons aussi dosé le plomb dans un fœtus entier de cheval de 370 grammes et nous avons trouvé 0,11 milligrammes Pb. (SO_4Pb pesé en mgr. = 0,161).

II. — LE PLOMB CHEZ LE MOUTON.

Nous avons dosé le plomb dans les divers organes d'un même animal. Les organes ont été prélevés aussi à l'abattoir de Vaugirard immédiatement après

l'abattage, et ensuite nous les avons soumis aux mêmes opérations.

Les résultats des analyses sont inscrits dans le tableau qui suit :

La répartition du plomb dans l'organisme du mouton.

ORGANES	Teneur en matière sèche p. 100	Teneur en cendres p. 100	Prise d'essai en gr. de matière fraîche	Teneur en plomb exprimé en milligrammes pour 1.000 grammes de			SO ⁴ Pb pesé mgr.
				Matière fraîche	Matière sèche	Cendres	
Poumon.....	24,60	1,08	238	0,04	0,16	3,70	0,013
Foie	23,09	1,44	102	0,26	1,12	18,05	0,038
Rein	19,13	1,42	293	0,36	1,88	25,35	0,154
Cerveau	23,42	1,70	101	1,12	4,78	65,87	0,164
Intestin grêle .	17,26	0,76	97	0,62	3,58	81,51	0,088
Gros intestin .	15,90	0,97	105	0,142	0,89	14,64	0,021
Pancréas	20,88	1,69	97	0,35	1,67	20,71	0,049
Estomac	30,23	0,63	78	0,12	0,39	19,58	0,013
Muscle	25,62	1,16	245	0	0	0	0
Cœur	21,74	0,95	85	0	0	0	0
Peau	24,95	0,80	75	0,28	1,12	35,00	0,030
Testicule	15,65	1,42	202	0,29	1,85	20,42	0,085
Langue (musc.)	21,85	0,98	60	2,30	10,80	237,90	0,202
Langue (muq.)	27,38	2,82	30	3,20	11,68	113,42	0,140
Poils.....	100,00	4,08	22	—	3,04	74,51	0,094
Sang.....	30,24	0,92	679	0,04	0,13	4,35	0,039

De même que chez le cheval, on constate que presque tous les tissus analysés contiennent du plomb.

Dans le muscle, il n'y a pas traces de plomb.

La muqueuse de la langue est très riche en plomb; 3,20 mgr. de plomb pour 1000 grammes de matière fraîche et 11,68 mgr. de plomb pour 1000 grammes de matière sèche.

Le muscle de la langue est aussi riche en plomb: 2,30 mgr. de plomb pour 1000 grammes de matière fraîche et 10,52 mgr. de plomb pour 1000 grammes de matière sèche.

Les poils renferment aussi du plomb, en proportion notable, ce qui permet de supposer que ceux-ci constituent une voie d'élimination pour le plomb, comme d'ailleurs pour beaucoup d'autres éléments chimiques.

III. — LE PLOMB CHEZ LE BŒUF.

Nous avons dosé le plomb dans les divers organes d'un même animal.

Les organes ont été prélevés à l'abattoir de Vaugirard, immédiatement après l'abatage, et ensuite nous les avons soumis aux mêmes opérations.

Les résultats des analyses sont inscrits dans le tableau qui suit :

La répartition du plomb dans l'organisme du bœuf.

ORGANES	Teneur en matière sèche p. 100	Teneur en cendres p. 100	Prise d'essai en gr. de matière fraîche	Teneur en plomb exprimé en milligrammes pour 1,000 grammes de			SO ⁴ Pb pesé migr.
				Matière fraîche	Matière sèche	Cendres	
Poumon.....	21,02	0,98	275	0,09	0,42	9,09	0,036
Foie	23,77	1,46	230	0,32	1,34	21,90	0,107
Rein	17,50	1,28	133	0,32	1,82	25,00	0,062
Cervelet et moelle épin. .	24,09	1,82	126	0,74	3,07	40,55	0,136
Intestin grêle .	20,73	1,02	177	0,43	2,06	42,15	0,112
Gros intestin..	21,40	0,92	255	0,16	0,74	17,39	0,059
Pancréas	23,62	1,70	117	0,28	1,18	16,47	0,048
Estomac	19,28	0,80	582	0,14	0,72	17,50	0,119
Muscle	25,70	1,70	268	0	0	0	0
Cœur	24,69	1,19	146	0,06	0,29	5,20	0,013
Peau	29,00	0,89	82	0,34	1,17	38,20	0,040
Langue (musc.)	18,90	0,96	37	0,82	4,14	85,40	0,044
Langue (muq.)	29,50	2,94	45	2,33	8,00	79,40	0,153
Glande mam. .	26,13	3,14	253	0,20	0,76	6,36	0,073
Rate.....	22,71	1,80	111	0,08	0,35	4,40	0,013
Péritoine . . .	87,69	0,08	334	0	0	0	0
Sang.....	31,25	1,02	1.015	0,05	0,16	4,90	0,074
Foie fœtus....	18,55	1,05	148	0,22	1,18	20,95	0,047

On voit que tous les tissus du bœuf renferment du plomb. Comme nous avons vu chez le mouton,

la muqueuse de la langue est aussi riche en plomb : 2,33 mgr. de plomb pour 1000 grammes de matière fraîche, et 8,00 mgr. de plomb pour 1000 grammes de matière sèche.

Le muscle de la langue contient aussi du plomb en grande quantité.

Le cervelet et la moelle épinière, que nous avons analysés ensemble, contiennent du plomb : 0,74 mgr. de plomb pour 1000 grammes de matière fraîche, et 3,07 mgr. de plomb pour 1000 grammes de matière sèche.

Dans le muscle, comme chez les autres animaux, il n'y a pas traces de ce métal.

IV. — SPECTROGRAPHIES.

Spectres d'arc.

La haute température, 3500° environ, à laquelle sont portés les corps dans l'arc électrique, rend l'emploi de celui-ci particulièrement avantageux en spectroscopie. Le spectre obtenu est toujours celui des éléments et c'est la partie ultra-violette, riche en lignes, qui est la plus fortement émise.

Les alliages et les corps conducteurs peuvent être parfois employés directement, mais c'est le cas le plus rare.

Le plus souvent, on emploie des crayons de graphite de 5 à 8 millimètres de diamètre, placés verticalement à 4-5 millimètres de distance ; le charbon

positif, placé en bas, est évidé, au moyen d'un perceur, d'un trou de 5 millimètres environ de profondeur et de 2 millimètres de diamètre ; c'est dans ce creux qu'on dépose la substance car le cratère positif est le plus chaud et le transport des particules a lieu dans l'arc, de $+$ à $-$. Avec un courant continu de 110 volts, on réglera la résistance pour laisser passer 10 à 15 ampères. On amorce l'arc au moyen d'une baguette de charbon.

Les charbons employés, aussi purs que possible, n'en contiennent pas moins des substances étrangères qui fournissent un spectre parasite qu'il faut connaître.

Les crayons de la marque Siemens et Halske, contiennent Si, Fe, Al, Mg. On étudie ce spectre après avoir exécuté une photographie de l'arc à blanc, avec un assez long temps de pose : 20 à 30 secondes.

Voici maintenant la marche à suivre pour obtenir un spectre :

1° Faire fonctionner l'arc à blanc, pour purger les crayons des parties volatiles qu'ils peuvent contenir ; temps 1 à 2 minutes ;

2° Après avoir diaphragmé à 4 millimètres la lentille qui projette l'image de l'arc sur la fente, on fait jaillir l'arc à nouveau et on le photographie avec un temps de pose de 8 à 15 secondes ; cette première photographie donnera la position des raies parasites citées plus haut ;

3° Les crayons étant refroidis, on dépose la substance dans le creux du positif, et on prend une

seconde photographie, immédiatement placée au-dessous de la première, avec le même temps de pose ;

4° Au-dessous de cette image, on photographie le spectre de référence du fer, obtenu en faisant jaillir l'arc entre deux grosses pointes de fer extradoux de 10 millimètres de diamètre ; temps de pose 3 secondes.

Développement de l'image. — On emploie de préférence des plaques très sensibles à l'iodo-bromure d'argent, marque I. Jouglà, ou des pellicules. Le révélateur le meilleur est le mélange métol-hydroquinone concentré.

Les lectures courantes se font avec un microscope à objectif faible. La longueur d'onde d'une raie est déterminée d'après sa distance à la raie la plus proche du spectre de référence du fer.

Lorsqu'on veut obtenir très exactement la longueur d'onde des raies, il est nécessaire de faire la mesure exacte des distances qui séparent chaque raie des raies voisines du fer.

Dans ce but, on utilise un microscope à réticule monté sur une vis micrométrique.

Les spectres d'arc ont un domaine d'application analytique très étendu.

Nous nous sommes servi, pour photographier les spectres d'un spectrographe à optique de quartz, construit par Werlein d'après les données de M. G. Bertrand.

Résultats spectrographiques.

I. *Spectre des cendres du filtre.* — Dans le spectre des cendres du filtre nous n'avons trouvé aucune raie du plomb.

II. *Spectre du sulfate de plomb, préparé à partir d'une solution d'azotate de plomb.*

Longueurs d'onde	Intensité théorique
1° 3063	50
2° 2874	50
3° 2833,2	100
4° 2832,5	30
5° 2802	100
6° 2663,3	20
7° 2614,3	50 + 10
8° 2577	20

CHEVAL.

III. *Spectre du plomb provenant du cerveau :*
 $\text{SO}_4\text{Pb} = 0,222 \text{ mgr.}$

Longueurs d'onde	Intensité théorique
1° 2833,2	100
2° 2823,5	30
3° 2802	100
4° 2657	—
5° 2650	—
6° 2628,5	—
7° 2614,3	50 + 10
8° 2613,8	50 + 10
9° 2573	—

b) Spectre du plomb provenant du foie : $\text{SO}_4\text{Pb} = 0,177$ mgr.

Longueurs d'onde	Intensité théorique
1° 2873,5	50
2° 2833,2	100
3° 2823,5	30
4° 2802	100
5° 2663	20
6° 2614,3	50 + 10
7° 2613,8	50 + 10

c) Spectre du plomb provenant de l'intestin grêle : $\text{SO}_4\text{Pb} = 0,106$ mgr.

Longueurs d'onde	Intensité théorique
1° 2927	
2° 2874	50
3° 2833,2	100
4° 2823,5	30
5° 2802	100
6° 2663,3	20
7° 2614,3	50 + 10

MOUTON.

On donne ici seulement les spectres du plomb provenant du testicule, cerveau, estomac et langue (muqueuse), et dans lesquels nous avons trouvé les mêmes raies.

Les quantités de sulfate de plomb employées sont :

Testicule	0,085 mgr. SO_4Pb .
Cerveau	0,164 mgr. SO_4Pb .
Langue (muqueuse).....	0,140 mgr. SO_4Pb .
Estomac	0,013 mgr. SO_4Pb .

Longueurs d'onde	Intensité théorique
1° 2873,5	50
2° 2823,5	30
3° 2802	100
4° 2663,3	20
5° 2614,3	50 + 10
6° 2613,8	50 + 10
7° 2577,4	20

Toutes nos recherches spectrographiques ont eu pour but de nous assurer que nous avons bien dosé du plomb.

Dans tous les spectres, nous avons trouvé toutes les raies principales du plomb, comme l'on peut voir dans les tableaux donnés.

Nous sommes heureux de remercier ici M. le D^r M. Machebœuf, aujourd'hui chef de service à l'Institut Pasteur, pour la grande amabilité qu'il a bien voulu nous témoigner en nous aidant à établir et à étudier les clichés spectrographiques.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

En premier lieu, nous tenons à rappeler que les réactifs utilisés et les appareils dans lesquels nous avons fait les opérations de destruction et d'évaporation ont été soigneusement contrôlés et reconnus exempts de plomb. Donc, les quantités de plomb trouvées proviennent exclusivement de la matière organique analysée.

Nos recherches ont porté sur tous les organes et tissus de trois grands animaux : cheval, mouton et bœuf.

Les conclusions que nous pouvons tirer des résultats sont les suivantes :

1^o Ces animaux contiennent des quantités comparables de plomb ;

2^o Le plomb se rencontre d'une manière générale dans tous les organes et tissus, mais en très faibles proportions ;

3^o La teneur en plomb varie d'un organe ou d'un tissu à un autre.

Parmi les organes les plus riches il faut citer, la muqueuse et le muscle de la langue, le cerveau, le cervelet, la moelle épinière, l'intestin grêle, le rein, le foie, la peau, les poils.

La matière nerveuse, en général, pauvre en élé-

ments catalytiques, se révèle particulièrement riche en plomb.

Le plomb s'accumule dans les organes d'élimination : rein, peau, poils.

Quant à la muqueuse intestinale elle semble être le lieu de passage du plomb dans l'organisme ;

4° Enfin, les muscles ne contiennent pas de plomb, même à l'état de traces.

Nous n'avons pas encore étudié le rôle physiologique de cet élément, nous nous proposons de le faire dans des travaux futurs.

BIBLIOGRAPHIE

1. *Andriew (R.)*. — Le dosage colorimétrique du plomb dans la crème de tartre (*The Analyst*, t. 49, p. 129-130, 1924).
2. *Bischoff (F.)* et *Blatherwick (N. R.)*. — Le phosphate de plomb colloïdal dans la thérapeutique du cancer (*J. Pharm. exp. Ther.*, n° 6, p. 361-375, 1927).
3. *Bernhardt (Hugo.)*. — The determination of traces of lead in organs and the changes that take place in very dilute aqueous solutions of lead nitrate (*Z. anal. Chem.*, t. 67, p. 97-105, 1925).
4. *Bonet (E.)*. — Action des sels solubles de plomb sur les plantes (*C. R. Acad. Sc.*, t. 174, p. 488, 1922).
5. *Bischoff (F.)* et *Blatherwick (N. R.)* et *Hill.* — Le sort de composés colloïdaux de plomb après injection intraveineuse (*J. biol. Chem.*, t. 74, 1927).
6. *Barse (J.)*. — Sur le cuivre et sur le plomb contenus dans le corps de l'homme, hors le cas d'empoisonnement (*C. R. Acad. Sc.*, t. 2, p. 303, 1843).
7. *Barse, Lanaux, Follin.* — Du plomb et du cuivre, qui se trouvent naturellement contenus dans les organes de l'homme (*C. R. Acad. Sc.*, 1844).
8. *Barille (A.)*. — Action de l'eau de Seltz sur le plomb, l'étain et l'antimoine. Causes d'intoxication par altération chimique (*C. R. Acad. Sc.*, p. 351, 1911).
9. *Bishop (W. B. S.)* et *Cooksey (T.)*. — The occurrence of lead in the egg of the domestic hen (*Med. J. Australie*, t. 2, p. 660, 1929).
10. *Briker (F.)*. — Excrétion du plomb par les sécrétions des glandes digestives (*Arch. f. exp. Path. u. Pharm.*, t. 119, p. 129-139, 1927).
11. *Bruning (A.)* et *Kraft (B.)*. — Un cas d'intoxication aiguë par le plomb, suivie de mort (*Arch. der Pharm.*, t. 266, p. 501-504, 1928).

12. *Bolleubach (H.)*. — Dosage du plomb par le permanganate (Chem. Zeit., t. 33, p. 1142, 1909).
13. *Breton*. — Sur la substitution des peintures à base de zinc ou peinture à base de plomb (C. R. Acad. Sc., t. 1446, 1903).
14. *Christiansen (J. A.)*, *Hevesy (G.)* et *Lombott (Sr.)*. — Recherches par une méthode radiochimique, sur la circulation de Pb dans l'organisme (C. R. Acad. Sc., t. 179, p. 291, 1924).
15. *Charles (J.)*, *Blanc (H.)* et *Seuret (Fr.)*. — Note complémentaire sur l'élimination des médicaments par la muqueuse intestinale (C. R. Soc. biol., t. 87, p. 521, 1922).
16. *Cooksey (T.)* et *Walton (S. G.)*. — Electrolytic determination of lead in urine (Analyst, t. 54, p. 97, 1929).
17. *Coran (R. F.)*, *Moenllac (H.)* et *Lewis (W. C.)*. — The influence of normal and cancerous blood serum on pancreatic lipase effect of ionic and colloidal lead (Biochem. J., p. 451, 1928).
18. *Chaston Chapman (A.)*. — The presence of lead and other metallic impurities in marine crustaceans and their finh (Analyst, 51, p. 963-64, 1926).
19. *Charles (P.)* et *Barthe (L.)*. — Recherches de l'arsenic de Pb dans les vins, des lies et des pépins provenant des vignes traitées à l'arséniate de Pb (Bull. Soc. de Chimie de Fr., t. 11, p. 413, 1912).
20. *Charman (A. C.)* et *Linden (H.)*. — Sur la présence du Pb et d'autres impuretés métalliques dans les crustacés marins et dans les mollusques (Analyst, t. 51, p. 563 1926).
21. *Chevallier (A.)*. — Des dangers qui résultent de l'emploi de vases ou du tuyaux de Pb, et de l'emploi des sels de ce métal pour la clarification des liquides (C. R. Acad. Sc. p. 406, 1853).
22. *Dauckwort (P. W.)* et *Jurgens (E.)*. — Contribution à la toxicologie du Pb et de ses composés (Arch. d. Pharm., 1928).
23. *Dauckwort (P. W.)* et *Ude (W.)*. — Contribution à la toxicologie du Pb et de ses combinaisons (Arch. d. Pharm., 1926).
24. *Datnowell*. — Lead treatment in malignant tumors (Chem. Abstr., 1929).

25. *Deniss (W.) et Minot (A. S.).* — A method for determining minute amounts of lead in urine, feces and tissues (Journ. biol. Chemistry, 1919).
26. *Durand (J. F.).* — La présence du plomb dans l'être vivant (Bull. Soc. de Chim. de France, 1926).
27. *Daremborg.* — De la présence du plomb dans le cerveau (C. R. Acad. Sc., p. 1863, 1874).
28. *Devergie.* — Du Pb et du Cu qui se trouvent naturellement contenus dans les organes de l'homme (C. R. Acad. Sc., 1844).
29. *Dauger et Flandin.* — De l'empoisonnement par le Pb, suivi de quelques considérations sur l'absorption et la localisation des poissons (C. R. Acad. Sc., p. 177, 1844).
30. *Effront (J.).* — Sur la toxicité de sels de Cu (C. R. Acad. Sc., t. 178, p. 2152, 1924).
31. *Threuberg (R.).* — Untersuchungen zum Verteilungsproblem (Biochem. Zeitschrift, t. 161, p. 337, 1925).
32. *Frantz Schutz et Bernhardt (H.).* — The distribution of lead in the body in chronic lead poisoning (Z. Hyg., t. 104, p. 441-463, 1925).
33. *Frederick (S.) et Hammett.* — Studies in the biology of metals. I. The localization of lead by growing roots (Protoplasma, t. 4, p. 183-186, 1928).
34. *Fuschs et de Launay.* — Gîtes minéraux et métallifères. Baudry, 1893, 467.
35. *Gilman (B. H.) et Jak Robinson.* — A method for the quantitative analyses of lead in organic compounds (Am. Chem. Soc., t. 50, p. 1714, 1716, 1928).
36. *Génard (R.).* — Les échanges d'ions entre cellules et levures et solutions de nitrate de plomb (C. R. Acad. Sc., t. 189, p. 591, 1929).
37. *Hevesy (G.).* — Absorption et déplacement du Pb par les plantes. Contribution à l'application de la méthode des indicateurs radio-actif à la recherche de variation de substances dans les plantes (Biochem. Journ., t. 17, p. 419, 1923).
38. *Herbert Topelmann.* — Rapid electrolytic method for the determination of lead as lead dioxide (J. prakt. Chem., t. 121, p. 289, 1929).
39. *Hoog (T.-W.).* — Classes animales inférieures non sujettes à

- l'action vénéneuse du Pb (Journ. Ch. Ind., t. 14, p. 344, 1895).
40. *Hauzlik (P.)*. — Plombisme expérimental chez le pigeon par administration du Pb métallique (Arch. f. exp. Path. u. Pharm., t. 97, p. 183, 1923).
41. *Hofmann et Heideprien*. — D. Chem. G., 34, 914 a, 1901.
42. *Karaoglanow et Sargortschev (B.)*. — Dosage gravimétrique du plomb sous forme de sulfate et de chromate (Z. anal. Chem., t. 31, p. 275, 1930).
43. *Kretschmer et Frieder*. — Recherches sur le cholestérol dans le saturnisme (Biochem. Zeit., t. 164, p. 44, 1925).
44. *Klostermann (M.)*. — Detection of minimal amounts of lead in organic material by chemical and spectrographic methods (Naturwissenschaften, t. 14, p. 1116, 1926).
45. *Kockel et Timan*. — Chronic lead poisoning (Centr. Gew. Hyg., t. 15, p. 243, 1928).
46. *König (K.)*. — The action of extremely dilute solutions of metallic salts on the growth and development of tadpoles (Z. ges. exp. Med., t. 56, p. 541, 1927).
47. *Lundegarth (H.)*. — Influence sur la croissance des plantes du Zn et du Pb, projetés sur le sol par la fumée d'usines (Kgl. Landtbruko Akad. Handel. Tid., t. 66, p. 626, 1927).
48. *Lefèvre (A.)*. — Influence du Pb dans la production de la colique sèche des pays chauds (C. R. Acad. Soc., 1860, p. 807).
49. *Meillère (G.)*. — Analyse du sang d'un saturin (Journ. de th. et de Ch., t. 7, p. 26, 1913).
50. *Meillère (G.)*. — Recherche toxicologique de Pb, et cas particulier de l'urine des saturnins (Journ. de Ph. et de Ch., t. 10, p. 225, 1914).
51. *Millon (E.)*. — Lettre de E. Millon à Mess. les rédacteurs des Annales de Chim. et de Physique, t. 24, p. 255, 1848.
52. *Malaguti, Durscher et Larzeaud*. — Recherches sur la présence du plomb, du cuivre et de l'argent dans l'eau de mer, et sur l'existence de ce dernier métal chez les êtres organisés (C. R. Acad. Sc., p. 280, 1849).
53. *Necke (A.)*, *Schmidt (P.)* et *Klostermann (M.)*. — The determination of minute quantities of lead (Deut. med., Woch., t. 52, p. 1855, 1926).

54. *Ogièr*. — Traité de Chimie toxicologique, 1899.
55. *Pamfilov* (A. V.) et *Blagauravova* (A. A.). — The electroanalytic determination of lead (J. Russ. Phys. Chem. Soc., t. 60, p. 699, 1928).
56. *Phillips*. — Dans le foie *Fasciolaris gigantea* (J. of biol. Chem., t. 38, p. 203, 1919).
57. *Pagner Berg*. — Der Nachweis winziger Bleispuren in organischen substanzen (Biochem. Zeit., t. 198, p. 420, 1928).
58. *Paul* (C.). — Intoxication lente par les préparations de Pb : son influence sur le produit de la conception (C. R., 1860, p. 683).
59. *Schumm* (O.). — Sur la mise en évidence de petites quantités de Pb dans l'urine (Zeit. Physiol. Chem., t. 118, p. 189, 1922).
60. *Schmidt* (P.). — Microchemistry and microphysics in the service of tissue hygiene. New methods for the diagnosis of lead poisoning (Microchimie, 5, 8, u. Chem. Zentr., 1927, 1, 2122).
61. *Scremin* (L.). — Rapports du saturnisme et des constantes physiques des sels de Pb (Arch. Intern. Pharm. et Ther., t. 31, p. 339, 1927).
62. *Seiser* (A.), *Neke* (A.) et *Muller* (H.). — Determination of minute quantities of lead bielelectrolysis (Z. ang. Chem., t. 42, p. 96, 1929).
63. *Schmidt* (P.). — The determination of minute amounts of lead (Deut. med. Woch., t. 54, p. 520, 1928).
64. *Stone* (W.-S.) et *Craver* (L.-F.). — The colloidal lead treatment of malignant neoplasms (Am. Surgery, t. 86, p. 347, 1927).
65. *Thresh* (J.). — Le dosage de Pb dans les eaux potables et l'urine (The Analyst, t. 49, p. 124, 1924).
66. *Wood* (F.-C.). — Colloidal lead in the treatment of cancer (J. am. med. Assoc., t. 87, p. 717, 1926).

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.....	3

PREMIÈRE PARTIE

PRÉSENCE DU PLOMB CHEZ LES ANIMAUX.

CHAPITRE PREMIER. — <i>Le plomb. Quelques propriétés chimiques et analytiques.....</i>	9
1 ^o Historique.....	9
2 ^o Propriétés physiques.....	10
3 ^o Propriétés chimiques.....	11
4 ^o Les principaux composés du plomb.....	12
5 ^o Réactions de sels du plomb.....	13
CHAPITRE II. — <i>Les méthodes de dosage du plomb.....</i>	16
a) Méthode gravimétrique.....	16
b) Méthode titrimétrique.....	17
c) Méthode colorimétrique.....	18
d) Méthode néphélométrique.....	19
CHAPITRE III. — <i>La recherche et le dosage du plomb dans le tissu.....</i>	21
a) La destruction de la matière organique.....	21
b) La séparation du plomb.....	22

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER. — <i>Le plomb dans la nature.....</i>	25
a) Le plomb dans l'écorce terrestre.....	25
b) Le plomb dans l'eau.....	26
c) Le plomb dans les aliments.....	29
d) Toxicité du plomb.....	30
CHAPITRE II. — <i>Le plomb normal dans le tissu animal....</i>	37
a) Recherches personnelles.....	42
b) La destruction par le mélange sulfo-nitrique que nous avons employée.....	42

c) La méthode de séparation et de dosage du plomb, que nous avons employée.....	43
d) Technique analytique du dosage.....	48
e) Choix du matériel et sa purification.....	50
f) Contrôle de la méthode de destruction.....	51
I. Le plomb chez le cheval.....	52
II. Le plomb chez le mouton.....	54
III. Le plomb chez le bœuf.....	56
IV. Spectrographie.....	58
CONCLUSIONS GÉNÉRALES.....	65
BIBLIOGRAPHIE.....	67

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté.

La spectroscopie dans l'analyse chimique.

Vu et approuvé :

Paris, le 14 avril 1931.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer:

le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

1300. — Imprimerie Jouve et Cie, 15, rue Racine, Paris. — 4-1931
